

**ПОЛУЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА  
ОСНОВЕ МЕТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ  $\beta$  - ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ**

С. Уркасым кызы, Е.В. Коротаев, С.Ю. Зайцев

Научный руководитель: старший научный сотрудник, к.х.н. В.В. Крисюк

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева 3, 630090

E-mail: [urkasymkyzy@niic.nsc.ru](mailto:urkasymkyzy@niic.nsc.ru)

**SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF HETEROMETALLIC COMPLEXES ON THE  
BASIS OF METAL METHOXY  $\beta$  – DIKETONATES**

S. Urkasym kyzy, E.V. Korotaev, S.Yu. Zaitsev

Scientific Supervisor: Dr. V.V. Krisyuk

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Acad. Lavrentiev Ave. 3, Russia, Novosibirsk, 630090

E-mail: [urkasymkyzy@niic.nsc.ru](mailto:urkasymkyzy@niic.nsc.ru)

**Abstract.** New heterometallic complexes of the composition  $[Pb(zif)_2M_2(hfa)_4]$ , where  $M=Co$  (1),  $Ni$  (2);  $zif=1,1,1$ -trifluoro-5-methoxy-5-methylhexane-2,4-dionato,  $hfa=1,1,1,5,5,5$ -hexafluoropentane-2,4-dionato; and  $[(Ln(F1)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$ , where  $Ln=La$  (3),  $Pr$  (4),  $Sm$  (5),  $Gd$  (6),  $F1=1,1,1$ -trifluoro-5,5-dimethoxypentane-2,4-dionato,  $dpm=2,2,6,6$ -tetramethylheptane-3,5-dionato, were synthesized by co-crystallization of the corresponding monometallic metal  $\beta$ -diketonates from organic solvents. The crystal structure of the complexes have been determined. The magnetic properties of the obtained complexes were studied by the Faraday method. The Curie-Weiss law was established for 1–4, 6, but for 5 a nonlinear dependence of  $1/\chi$  on  $T(K)$  was observed.

**Введение.** Известны молекулярные магнетики на основе гетерометаллических комплексов 3d и 4f металлов с органическими лигандами [1-2]. Было показано, что использование  $\beta$ -дикетонатных лигандов усиливает молекулярно-магнитные свойства комплексов, поскольку они обеспечивают хорошую магнитную изоляцию молекулы. Метокси-замещенные  $\beta$ -дикетонатные лиганды показали себя как эффективные структурные единицы для создания гетерометаллических комплексов [3,4].

В этой работе мы обсуждаем синтез, кристаллическую структуру, термические и магнитные свойства гетерометаллических комплексов:  $[Pb(zif)_2M_2(hfa)_4]$ , где  $M=Co$  (1),  $Ni$  (2);  $zif=1,1,1$ -трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дионато,  $hfa=1,1,1,5,5,5$ -гексафторпентан-2,4-дионато; и  $[(Ln(F1)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$ , где  $Ln=La$  (3),  $Pr$ (4),  $Sm$ (5),  $Gd$ (6);  $F1=1,1,1$ -трифтор-5,5-диметоксипентан-2,4-дионато,  $dpm=2,2,6,6$ -тетраметилгептан-3,5-дионато (дипивалоилметанат).

**Материалы и методы исследования.** Гетерометаллические комплексы 1–6 получали сокристаллизацией соответствующих монометаллических  $\beta$ -дикетонатов в органическом растворителе. РСА монокристаллов полученных соединений был проведен на автоматическом дифрактометре BRUKERX8 APEXCCD ( $MoK_\alpha$  – излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование). Расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97. Термический анализ (ТГ-ДТА) был проведен с использованием термовесов TG 209 F1 Iris(NETZSCH). Магнитные свойства были исследованы на установке для измерения магнитной восприимчивости типа «Весы Фарадея».

**Результаты и их обсуждение.** Кристаллическая структура изоструктурных комплексов **1** и **2** молекулярная (рис.1). Основные длины связей даны в Табл.1. В молекуле гетерокомплекса атомы металлов соединены через мостиковые связи с помощью атомов кислорода как и хелатных, так и OCH<sub>3</sub>-групп β-дикетонатных лигандов. Комплексы **1** ( $T_{\text{субл}} \sim 150^\circ\text{C}$ ) и **2** ( $T_{\text{субл}} \sim 160^\circ\text{C}$ ) можно пересублимировать в вакууме с сохранением состава и структуры.

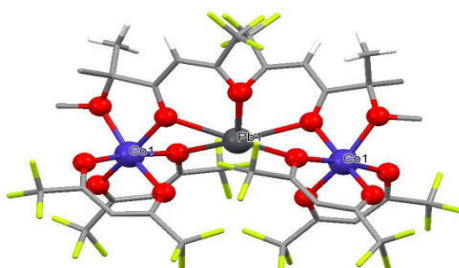


Рис.1. Структура комплексов  $[\text{Pb}(\text{zif})_2\text{M}_2(\text{hfa})_4]$  на примере **1**

Таблица 1

Средние длины связей металл-кислород (Å) и хелатные углы (°) для комплексов **1** и **2**

	Pb-O <sub>х</sub>	Pb-O <sub>хм</sub>	M-O <sub>х</sub>	M-O <sub>хм</sub>	M-O*	Pb...M	O-Pb-O	O-M-O
<b>1</b>	2.365(5)	2.667(1)	2.032(2)	2.062(3)	2.111(4)	3.506	71	88
<b>2</b>	2.366 (7)	2.688(7)	2.016(3)	2.023(3)	2.077(4)	3.543	71	89

Связи: х – хелатная; хм – хелатно-мостиковая; \*- мостиковая (-OCH<sub>3</sub>).

В результате сокристаллизации в  $\text{Ln}(\text{dpm})_3$  с  $\text{Cu}(\text{F1})_2$ , образуются две серии изоструктурных комплексов. Для систем с легкими лантаноидами ( $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ ) наблюдается образование гетерометаллических комплексов состава  $[(\text{Ln}(\text{F1})_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ , а для тяжелых лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$ ) образуется двухфазный продукт, состоящий из кристаллов  $\text{Cu}(\text{dpm})_2$  и маслообразного гетеролигандного лантанидного комплекса. Основные длины связей и углы для **3**, **4** приведены в Табл.2. Основной структурный мотив комплексов **3–6** представляет собой 1D координационный полимер из чередующихся моноядерных комплексов меди и биядерных гетеролептических комплексов лантаноидов (рис. 2), связанных слабыми донорно-акцепторными взаимодействиями между атомами кислорода OCH<sub>3</sub>-групп и атомами меди. В результате  $K\chi(\text{Cu})=6$ ,  $K\chi(\text{Ln})=10$ . Комплексы **3–6** нелетучие и разлагаются при нагревании на воздухе, с образованием композита из CuO и  $\text{LnF}_3$ .

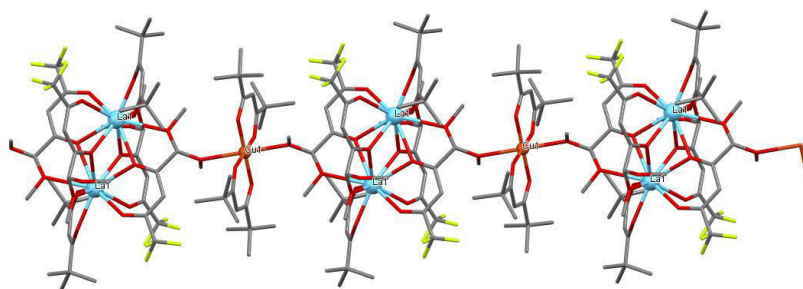


Рис.2. Фрагмент координационного полимера  $[(\text{Ln}(\text{F1})_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$  на примере **3**

Таблица 2.

Средние длины связей металл-кислород ( $\text{\AA}$ ) и хелатные углы ( $^\circ$ ) для комплексов **3** и **4**

	Ln-O <sub>x</sub>	Ln-O <sub>хм</sub>	Ln-O*	Ln...Ln	Cu-O <sub>x</sub>	Cu-O*	O-Ln-O	O-Cu-O
<b>3</b>	2.465(3)	2.638(2)	2.761(2)	3.854	1.928(9)	2.604(2)	67	92
<b>4</b>	2.426(5)	2.604(5)	2.745	3.793	1.928(1)	2.601(2)	61	92

Связи: x – хелатная; хм – хелатно-мостиковая; \*- мостиковая (-OCH<sub>3</sub>).

**Заключение.** Для гетерометаллических комплексов **1–4, 6** наблюдаются линейные температурные зависимости  $1/\chi_p(T)$ . Проведены аппроксимации экспериментальных зависимостей в форме закона Кюри-Вейса. Найденные значения магнитных характеристик приведены в Табл.3. Отрицательные значения константы Вейса для **1** (при нагревании) и для **2, 4, 6** указывают на антиферромагнитное взаимодействие. Для самариевого производного **5** наблюдается нелинейная характеристика.

Таблица 3.

Магнитные характеристики гетерометаллических комплексов **1–6**

Комплекс	$\chi_d \cdot 10^6$ , см <sup>3</sup> /моль	C, см <sup>3</sup> К/моль	$\Theta$ , К	$\mu_{\text{эфф}}$ , М.Б.	$\mu_{\text{эфф}}^{3d}$ , М.Б.
<b>1</b> ,охл нагр	- 384.6	4.34(9) 5.39	7(4) -1(2)	5.9(3) 6.6(1)	4.2(2) 4.7(1)
<b>2</b>	-552.6	2.80(2)	-23(2)	4.73(3)	3.35(2)
<b>3</b>	-478.2	0.343(7)	5(5)	1.66(4)	
<b>4</b>	-478.2	3.62(3)	-27(3)	5.37(3)	
<b>5</b>	-479.2				
<b>6</b>	-478.2	17.7(2)	-25(3)	11.89(7)	

Авторы признательны за помощь в выполнении работы, к.х.н. А.Е.Тургамбаевой, к.х.н. И.А. Байдиной(ИНХ СО РАН), к.х.н. Т.В.Рыбаловой (НИОХ СО РАН), к.х.н. Д.Л. Чижову (ИОС УрО РАН)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00848а)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Layfield, R. A. Organometallic Single-Molecule Magnets // Organometallics. – 2014. – V. 33.– P. 1084–1099.
2. Escobar, L. B. L., Guedes, G. P., Soriano S., Cassaro, R. A. A., Marbey J., Hill, S., Novak, M. A., Andruh, M. and Vaz, M. G. F. Synthesis, Crystal Structures, and EPR Studies of First Mn<sup>III</sup>Ln<sup>III</sup> Hetero-binuclear Complexes // Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 57. – N. 1. – P. 326–334.
3. Krisyuk, V. V., Baidina, I. A., Turgambaeva, A. E. Nadolinny, V.A., Kozlova, S.G., Duguet, T., Vahlas, C., Igumenov, I.K. // Chempluschem. – 2015. – V. 80. – N. 9. – P. 1457–1464.
4. Krisyuk, V. V., Tkachev, S. V., Baidina, I. A., Korolkov, I. V., Turgambaeva, A. E. and Igumenov, I. K. Volatile Pd–Pb and Cu–Pb heterometallic complexes: structure, properties, and trans-to-cis isomerization under cocrystallization of Pd and Cu  $\beta$ -diketonates with Pb hexafluoroacetylacetonate // Journal of Coordination Chemistry. – 2015. – V. 68. – N. 11. – P. 1890–1902.